

УДК 548.3 538.91

UDC 548.3 538.91

**КАСКАДНАЯ ЭМИССИЯ ФОТОНОВ В ЛЮМИНОФОРАХ И СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ**

**CASCADE PHOTON EMISSION IN LUMINOPHORES AND STEREOATOMIC ANALYSIS**

Исаев Владислав Андреевич  
д.физ.-мат. н., профессор

Isaev Vladislav Andreevich  
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Копытов Геннадий Филиппович  
д.физ.-мат. н., профессор

Kopytov Gennadiy Filippovich  
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Лебедев Андрей Валерьевич  
инженер

Lebedev Andrey Valeryevich  
engineer

Плаутский Павел Геннадьевич  
инженер  
*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

Plautskiy Pavel Gennadyevich  
engineer  
*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Для ряда кристаллических фторидов и кислородосодержащих соединений, активированных ионами празеодима выявлена связь степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле  $G_3$  с возможностью того или иного соединения демонстрировать первую ступень каскадной люминесценции ионов  $Pr^{3+}$ . Установлено, что у соединений  $LaZr_3F_{15}$  и  $BaSiF_6$ , демонстрирующих каскадную люминесценцию, с уровнем  $^1S_0$  расположенным ниже дна 5d-зоны, значение параметра  $G_3$  наименьшее среди исследуемых соединений

The relation between degree of sphericity of the Voronoi-Dirichlet's polyhedron  $G_3$  and the ability to demonstrate the first stage of the cascade luminescence of  $Pr^{3+}$  for several crystalline fluorides and oxygen-containing compounds was revealed. It was found that  $LaZr_3F_{15}$  and  $BaSiF_6$ , with energy level  $^1S_0$  located below the bottom of 5d-band, which demonstrate cascade luminescence have the smallest value of  $G_3$  among investigated compounds

Ключевые слова: ЛЮМИНОФОР, КАСКАДНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ПРАЗЕОДИМ, СТЕРЕОМЕТРИЯ, ЛИГАНД

Keywords: LUMINOPHOR, CASCADE LUMINESCENCE, PRASEODYMIUM, SOLID STEREOOMETRY, LIGAND

Большое значение для развития квантовой электроники и ее многочисленных ответвлений имеет поиск и детальное исследование новых перспективных материалов, обладающих совокупностью заданных оптических, спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств, позволяющих, с одной стороны, значительно улучшить параметры существующих устройств, а с другой – создать элементы принципиально нового типа. Получение материалов с необходимыми свойствами требует изучения фазовых диаграмм, разработку способов синтеза и роста, исследования различных свойств, что приводит к значительным финансовым и временным затратам. Поэтому принципиальное значение

приобретают работы, направленные на разработку методов прогнозирования материалов с необходимым набором свойств.

Повышенный интерес к люминофорам и рост исследовательской деятельности в этом направлении объясняется возрастающим год от года техническим значением их в различных областях науки и техники. Наиболее широкое применение в последние годы получили люминесцентные лампы дневного света, в которых осуществляется преобразование ультрафиолетового излучения от ртутного разряда в видимое излучение люминофором, нанесенным на внутреннюю поверхность стеклянной трубки. Однако в связи с тем, что в люминесцентных лампах присутствует ртуть, что делает их экологически вредными как при производстве, так и в утилизации, наметилась тенденция к замене ртути в люминесцентных лампах. Кроме того, давление паров ртути при комнатной температуре недостаточно высокое, вследствие чего устойчивое горение лампы происходит не сразу же после включения, что крайне нежелательно для ламп дневного света и делает невозможным использование ртутного разряда в панелях плазменных дисплеев. Альтернативой ртути были предложены благородные газы, в частности смесь газов неона и ксенона. Однако простая замена ртутного разряда на ксеноновый разряд невозможна, так как спектры возбуждения люминофоров, разработанных для ртутного разряда не согласуются со спектром излучения Ne-Xe-разряда, максимум полосы излучения которого приходится на 170 нм, что значительно короче длины волны ртутного разряда  $\lambda = 254$  нм. Это обстоятельство выдвигает более жесткие требования к люминофорам для ламп с Ne-Xe-разрядом, так как прямое преобразование одного кванта света с длиной волны 170 нм в квант видимого излучения с  $\lambda \approx 510$  нм энергетически не эффективно. Энергетический выход при получении одного кванта видимого диапазона при возбуждении одним квантом вакуумного ультрафиолета очень мал

(предел составляет 27%). Проведенные исследования показали, что такой эффект может быть достигнут в кристаллических средах, активированных ионами празеодима. Однако для наблюдения так называемой каскадной люминесценции, когда возбужденный в высокоэнергетическое состояние ион переходит в основное состояние, излучая два фотона видимого диапазона, необходимо, чтобы  $^1S_0$  – уровень  $Pr^{3+}$  был расположен ниже дна  $5d$ -зоны. Так как радиальное распределение  $5d$ -орбиталей выходит за рамки  $5s^2 6p^6$ -оболочек, то положение  $5d$ -уровней весьма чувствительно к кристаллическому полю, т.е. к химической природе лигандов и их координации вокруг иона  $Pr^{3+}$ . В связи с этим особое значение приобретают научно-исследовательские работы, направленные на изучение спектрально-люминесцентных и структурных свойств широкого круга неорганических материалов с целью выявления закономерностей формирования структуры энергетических уровней.

Применение кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств. Однако в рамках классической кристаллохимии атомы в кристаллах рассматриваются как жесткие сферы определенного радиуса. Соотношение шаров различного радиуса определяется химическим и стереохимическим составом вещества. При этом атомам одного и того же химического элемента приписывается не одно, а несколько значений кристаллохимических радиусов, соответствующих разным типам связи. Анализ распределения электронной плотности вокруг атомов показывает, что области пространства, отвечающие в структуре кристаллов отдельным атомам, напоминают многогранник. Приближением, которое позволяет установить форму этого многогранника, является метод полиэдров Вороного-Дирихле. Характеристики полиэдров Вороного-Дирихле в сочетании с методом

пересекающихся сфер позволяют расширить область применения кристаллохимического подхода для выявления закономерностей состава-структура-свойство.

Полиэдр Вороного-Дирихле любого атома в структуре некоторого кристалла можно охарактеризовать следующими важнейшими параметрами [1, 2]:  $V_{\text{ПВД}}$  – объем полиэдра;  $R_{\text{СД}}$  – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного-Дирихле;  $N_f$  – число граней полиэдра;  $D_A$  – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра Вороного-Дирихле;  $G_3$  – безразмерная величина второго момента полиэдра Вороного-Дирихле, характеризующая степень его сферичности. Последняя величина вычисляется по формуле:

$$G_3 = \frac{1}{3} \frac{\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \int_{\Pi(p_i)} r_i^2 dV[\Pi(p_i)]}{\left( \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z V[\Pi(p_i)] \right)^{\frac{5}{3}}}, \quad (1)$$

где

$Z$  – число базисных атомов в элементарной ячейке;

$r_i$  – расстояние от точки полиэдра Вороного-Дирихле до соответствующего ему атома  $p_i$ .

### **Синтез и спектрально-люминесцентные исследования фторидных и кислородосодержащих люминофоров**

В работах [3-13,14] сообщается о синтезе и проведенных исследованиях спектров люминесценции следующих кристаллических фторидов и сложных оксидов, активированных ионами  $\text{Pr}^{3+}$ :  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{LiSrAlF}_6$ ,  $\text{SrAlF}_5$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{SrClF}$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ ,  $\text{BaSiF}_6$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ . Большая часть из них была синтезирована на кафедре экспериментальной физики КубГУ.

Спектрально-люминесцентные измерения выполнялись на комплексе, блок–схема которого содержит рентгеновскую трубку, монохроматор и регистратор. Люминесценция возбуждалась рентгеновским излучением (35 кВ, 25 мА) и регистрировалась в диапазоне 200 – 750 нм.

Излучение рентгеновской трубки направлялось на образец. Люминесцентное излучение через входную щель монохроматора МДР–23 направлялось на дифракционную решетку (число штрихов на миллиметр–1200, рабочая область 200-1000 нанометров). Из выходной щели монохроматора излучение попадало на ФЭУ-100. Затем электрический сигнал через АЦП подавался на ЭВМ.

Съемка спектров люминесценции осуществлялась при комнатной температуре. На рисунке 1 приведен спектр люминесценции  $Y_{1-x}Pr_xAlO_3$ .

Как видно из спектра люминесценции, в ультрафиолетовой области преобладает широкая структурная полоса люминесценции в области 250-350 нм (эта полоса связана с межконфигурационными  $5d \rightarrow 4f$  переходами  $Pr^{3+}$ ). В видимой области спектра наблюдаются линии, которые соответствуют переходам  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$  (486 нм),  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F$  (вблизи 600 нм).

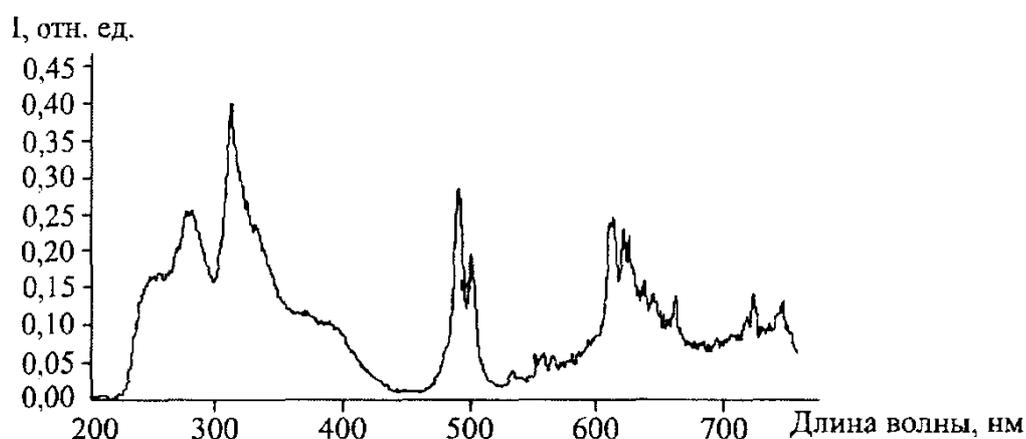


Рисунок 1. Спектр люминесценции  $Y_{1-x}Pr_xAlO_3$

Каскадная люминесценция регистрировалась в  $\text{LiSrAlF}_6: \text{Pr}^{3+}$  (рис. 2). Линии 403 и 487 нм принадлежат  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$  и  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  переходам соответственно. В УФ области спектра присутствуют также слабые линии, за которые ответственны переходы с  $^1\text{S}_0$ -уровня на  $^3\text{F}_4$  (248 нм),  $^1\text{G}_4$  (268 нм) и  $^1\text{D}_2$  (330 нм). Длинноволновые линии вблизи 600 нм принадлежат переходам с уровня  $^3\text{P}_0$  на уровни  $^3\text{F}$ -терма.

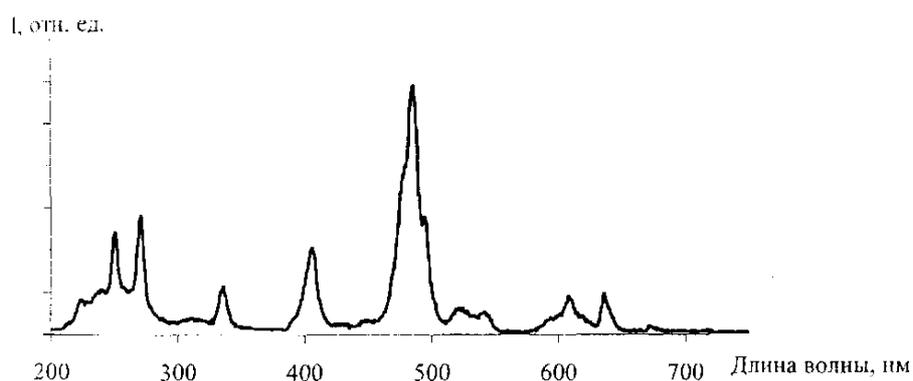


Рисунок 2. Спектр люминесценции  $\text{LiSrAlF}_6: \text{Pr}^{3+}$

Спектр люминесценции  $\text{SrFCl}: \text{Pr}^{3+}$  (рис. 3) представлен широкой полосой в УФ-области с  $\lambda = 310$  нм и линиями в видимой, которые соответствуют переходам и  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (486 нм),  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}$  (вблизи 600 нм).

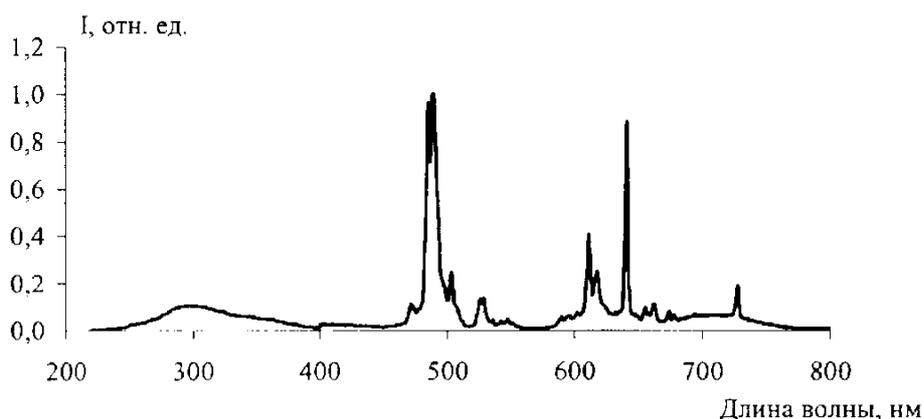
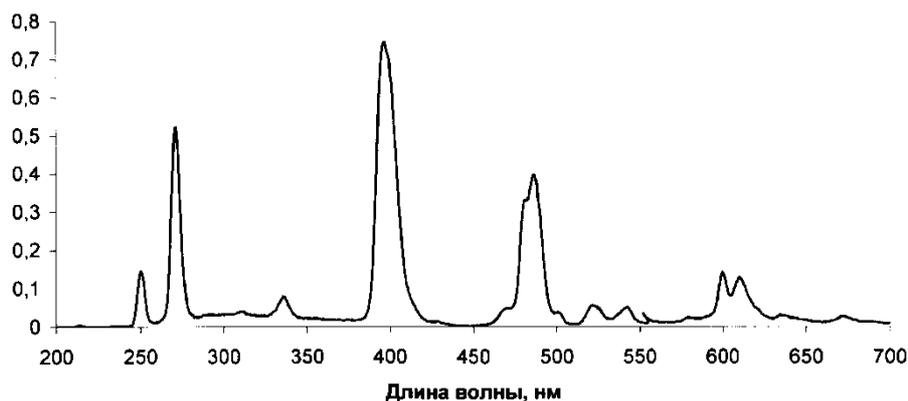


Рисунок 3. Спектр люминесценции  $\text{SrFCl}: \text{Pr}^{3+}$

Полученный в результате исследований спектр люминесценции (рисунок 4)  $\text{LaF}_3: \text{Pr}^{3+}$  отличается от спектра, приведенного в [15].

Рисунок 4. Спектр люминесценции LaF<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>

Отличие спектров объясняется тем, что на рис.4 представлен спектр люминесценции Pr<sup>3+</sup> при его концентрации 1 моль. %, а на рис. 2 – при концентрации 0.1 моль. %. Таким образом, наблюдается концентрационная зависимость интенсивности перехода  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$  в LaF<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup>.

### Положение нижнего 5d-уровня относительно основного состояния $^3H_4$ иона Pr<sup>3+</sup> в различных кристаллических матрицах

Метод оценки положения нижнего 5d-уровня относительно основного состояния  $^3H_4$  иона Pr<sup>3+</sup> в различных кристаллических матрицах был предложен в работах [16-19]. Этот метод основан на выявленной корреляции между положением 5d-уровня иона Ce<sup>3+</sup> и расположением этого уровня для ионов Ln<sup>3+</sup> других лантаноидов. Согласно [17], энергетический зазор между основным f-состоянием и нижним d-состоянием произвольного трехвалентного иона редкоземельного элемента может быть рассчитан по соотношению:

$$E_{f-d}(\text{Ln}) = 49340 - D(A) - \Delta E^{\text{Ln,Ce}}, \quad (2)$$

где 49340 см<sup>-1</sup> – энергия перехода  $^2F_{5/2,4f} \rightarrow 5d_{\text{min}}$  в свободном ионе Ce<sup>3+</sup>; D(A) – величина «красного сдвига», характеризующая силу кристаллического поля в данном соединении A;  $\Delta E^{\text{Ln,Ce}}$  – разность между

энергиями  $d \rightarrow f$ -переходов в ионах  $Ln^{3+}$  по сравнению с переходом для  $Ce^{3+}$  (экспериментальные данные). Обобщение опытных спектральных данных для ионов  $Ce^{3+}$  и  $Pr^{3+}$  среди 450 кристаллов позволило автору [17] сделать вывод о том, что разность энергий  $\Delta E^{Pr,Ce}$  переходов  ${}^3H_4, 4f \rightarrow 5d_{min}$  в ионе  $Pr^{3+}$  и  ${}^2F_{5/2}, 4f \rightarrow 5d_{min}$  в ионе  $Ce^{3+}$  для различных матриц остается практически постоянной и составляет  $12240 \pm 750 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, уравнение (2) для иона празеодима можно переписать в виде:

$$E_{f-d}(Pr) = 61580 - D(A) \quad (3)$$

Уравнение (3) по величине «красного сдвига»  $D(A)$  позволяет определить положение  $5d$ -уровня относительно основного состояния  ${}^3H_4$  иона  $Pr^{3+}$  в различных кристаллических матрицах и выделить из них перспективные для регистрации  ${}^1S_0$ -люминесценции. С учетом того, что положение  ${}^1S_0$ -уровня относительно основного состояния  ${}^3H_4$  иона  $Pr^{3+}$  составляет  $46730 \text{ см}^{-1}$ , для выполнения условий (2) или (3) необходимо, чтобы  $D(A)$  не превышало  $14850 \text{ см}^{-1}$ .

Анализ экспериментальных данных позволил авторам уточнить соотношение (3), в котором не был учтен Стоксов сдвиг, который в основном определяется свойствами лигандов. С учетом Стоксова сдвига уравнение (3) принимает вид:

$$E_{f-d}(Pr) = 61580 - D(A) - \Delta S \quad (4)$$

Таким образом, для наблюдения  ${}^1S_0$ -люминесценции необходимо, чтобы величина  $(D(A) + \Delta S)$  не превышала  $14850 \text{ см}^{-1}$ .

### **Стереoaтомный анализ структуры исследуемых соединений**

Прежде чем перейти непосредственно к стереoaтомному анализу структуры исследуемых соединений, определим особенности окружения атомов Pr атомами фтора и кислорода. Анализ 27 соединений, для которых имеются структурные данные в базах для неорганических соединений [20]

показал, что по отношению к атомам фтора атомы празеодима проявляют координационные числа от 6 до 12. Причем наиболее характерными являются координационные числа 9 (37.5%), 8 (31.3 %) и 10 (18.8 %). Полиэдры Вороного-Дирихле большинства атомов Pr искажены, что хорошо согласуется с низкой сайт-симметрией позиций, чаще всего занимаемых атомами металла –  $C_1$ ,  $C_s$  и  $C_2$ . Объем полиэдров изменяется незначительно в пределах от 11.110 до 12.658 Å<sup>3</sup>. Степень искажения координационной сферы можно оценить с помощью безразмерного параметра  $G_3$ , характеризующего степень сферичности полиэдра Вороного-Дирихле. Его увеличение (т.е. увеличение отклонения от сферичности), согласно [21], ведет к преимущественной направленности (ковалентности) химической связи Pr-F. В нашем случае  $G_3$  изменяется от  $7.73 \cdot 10^{-3}$  для PrN<sub>0.37</sub>F<sub>1.93</sub> до  $8.289 \cdot 10^{-3}$  для Pr<sub>2</sub>SbO<sub>5</sub>F.

Соединение PrN<sub>0.37</sub>F<sub>1.93</sub> представляет интерес, т.к. его структурные свойства выпадают из указанных выше закономерностей. Согласно [22] оно кристаллизуется в кубической сингонии с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ , причем атомы Pr занимают высокосимметричную позицию –  $O_h$ , объем полиэдра Вороного-Дирихле равен 7.904 Å, а  $G_3 = 7.73 \cdot 10^{-3}$ .

Аналогичные исследования для координационных полиэдров PrO<sub>n</sub> в структуре кристаллов проведены в работе [21]. Анализ особенностей окружения атомов Pr атомами кислорода в структуре 235 соединений показал, что по отношению к атомам кислорода атомы Pr валентности III проявляют координационные числа от 5 до 12, а Pr валентности IV – от 5 до 9. Причем наиболее характерным является 8. Длина связей Pr-O в координационных полиэдрах PrO<sub>n</sub> изменяется в широких пределах от 2.06 до 2.93 Å. Однако, несмотря на значительную вариацию межатомных расстояний, объем полиэдров Вороного-Дирихле при фиксированном валентном состоянии остается практически постоянным (13.06 и

11.87 Å<sup>3</sup> для атомов Pr<sup>III</sup> и Pr<sup>IV</sup> соответственно). Полиэдры Вороного-Дирихле большинства атомов Pr искажены, что хорошо согласуется с низкой сайт-симметрией позиций, чаще всего занимаемых атомами металла – C<sub>1</sub>, C<sub>s</sub> и C<sub>2</sub>. Оценка степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле с помощью G<sub>3</sub> показывает, что с ростом КЧ атомов металла происходит закономерное уменьшение величин G<sub>3</sub> их полиэдров ВД, то есть равномерность окружения увеличивается. Этот факт, по мнению авторов, свидетельствует о том, что повышение КЧ атомов празеодима сопровождается симбатным ростом вклада ненаправленных (ионных) взаимодействий Рг-О в формирование координационной сферы атомов металла. При КЧ < 8 величина G<sub>3</sub> становится больше 0.082 и взаимодействия Рг-О имеют преимущественно направленный (ковалентный) характер.

Данное исследование [23] предпринято с целью демонстрации принципиально новых возможностей, которые открывают современные методы стереоатомного анализа, опирающиеся на использование характеристик полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) атомов в структуре кристаллов.

С целью изучения структурных особенностей окружения атома празеодима, рассмотрим структурные характеристики атомов в исследуемых нами соединениях, которые замещаются празеодимом при активации. Отбор из баз данных [20] первичной кристаллоструктурной информации осуществлялся с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [1]. Расчеты стереоатомных характеристик атомов также проводились, с использованием программ Dirichlet и AutoCN указанного выше комплекса программ. В таблицах 1 и 2 приведены рассчитанные данные для фторидов и кислородосодержащих соединений соответственно. Значения «красного сдвига» D(A) приведены

по данным работы [17]. Величины  $D(A)$ , помеченные звездочкой (\*), вычислены с помощью уравнения (5).

Таблица 1. Стереoaтомные характеристики фторидов

Соединение	X	SC	КЧ	$V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$	$R_{\text{sd}}$	$G_3$	$D(A)$
LiSrAlF <sub>6</sub>	Sr1	C <sub>1</sub>	6	13.549	1.479	0.081330761	12165
SrAlF <sub>5</sub>	Sr1	C <sub>1</sub>	9	13.762	1.487	0.080561236	11887
	Sr2	C <sub>1</sub>	9	13.692	1.484	0.080691434	
	Sr3	C <sub>1</sub>	8	14.266	1.505	0.081413560	
	Sr4	C <sub>1</sub>	9	13.519	1.478	0.080992147	
SrF <sub>2</sub>	Sr1	O <sub>h</sub>	8	13.676	1.484	0.082548171	15261
SrClF	Sr1	C <sub>4v</sub>	9	17.690	1.616	0.083043613	16257*
LaF <sub>3</sub>	La1	C <sub>2</sub>	9	12.151	1.426	0.079689264	8751
YF <sub>3</sub>	Y1	C <sub>s</sub>	9	9.825	1.329	0.080408983	9915
KMgF <sub>3</sub>	K1	O <sub>h</sub>	12	15.877	1.559	0.078745082	6605
LaZr <sub>3</sub> F <sub>15</sub>	La1	C <sub>s</sub>	9	11.765	1.411	0.079793997	8885*
	La2	C <sub>s</sub>	9	11.477	1.399	0.079687037	
BaSiF <sub>6</sub>	Ba1	D <sub>3d</sub>	12	15.890	1.560	0.078505002	6013*

Как отмечалось выше, степень искажения координационной сферы позиций, замещаемых атомами празеодима, описывается двумя основными параметрами  $G_3$  и  $D_a$  ( $G_3$  – безразмерная величина, характеризующая степень сферичности полиэдра ВД и  $D_a$  – величина смещения ядра атома из центра тяжести его полиэдра ВД). Имеющиеся данные показывают, что у фторидов максимальное значение параметр  $G_3$  имеет позиция атома Sr ( $G_3=8.304 \cdot 10^{-2}$ , КЧ=9) в SrClF, а минимальное – позиция атома К ( $G_3=7.875 \cdot 10^{-2}$ , КЧ=12) в KMgF<sub>3</sub> и Ва ( $G_3=7.850 \cdot 10^{-2}$ , КЧ=12) в BaSiF<sub>6</sub>. При этом <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-люминесценция празеодима наблюдается для соединений LiSrAlF<sub>6</sub>, SrAlF<sub>5</sub>, LaF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, KMgF<sub>3</sub>, LaZr<sub>3</sub>F<sub>15</sub> и BaSiF<sub>6</sub>, а для SrF<sub>2</sub> и SrClF она отсутствует. Таким образом, степень сферичности полиэдра Вороного-Дирихле определяет возможность того или иного соединения демонстрировать первую ступень каскадной люминесценции для празеодима. Более того, для фторидов просматривается связь между параметром  $G_3$  и величиной красного сдвига  $D(A)$ . График зависимости на

рисунке 5, построенный по данным таблицы 1, показывает, что  $D(A)$  практически линейно зависит от параметра  $G_3$ , которая описывается уравнением:

$$D(A) = 22545 \cdot G_3 - 170965 \quad (5)$$

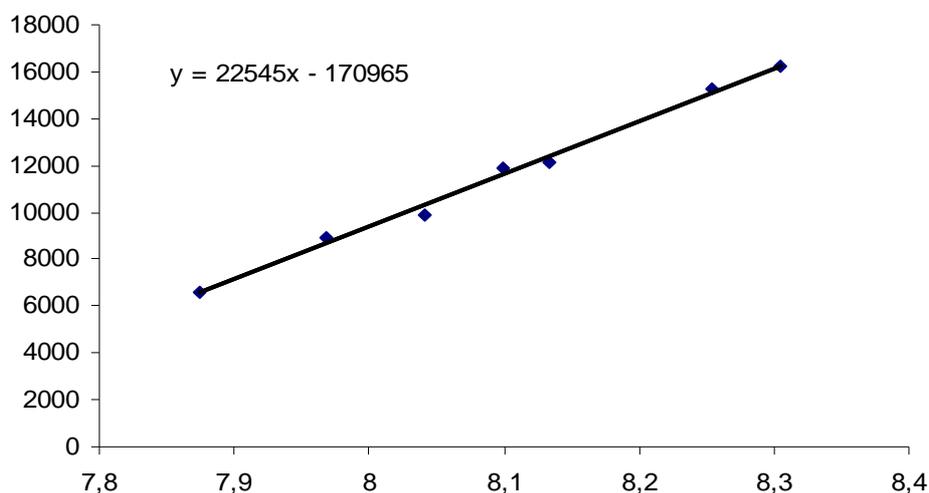


Рисунок 5. Зависимость «красного сдвига»  $D(A)$  от параметра  $G_3$

Значения «красного сдвига» для соединений  $SrClF$ ,  $LaZr_3F_{15}$  и  $BaSiF_6$  в работе [17] отсутствуют. Они рассчитаны по уравнению (5) и составляют 15261, 8885 и 6013 соответственно. Следовательно, соединения  $LaZr_3F_{15}$  и  $BaSiF_6$  являются перспективными для демонстрации первой ступени каскадной люминесценции празеодима, что и наблюдается для  $LaZr_3F_{15}$  [24].

Величина смещения ядер атомов Sr в  $SrF_2$ , K в  $KMgF_3$  и Ba в  $BaSiF_6$  из геометрического центра тяжести их полиэдров ВД ( $D_a$ ) равна нулю. Малые смещения ядер атомов, замещаемых празеодимом, наблюдаются в  $YF_3$  (0,015 Å),  $LaZr_3F_{15}$  (0,014 Å и 0,016 Å) и  $LaF_3$  (0,018 Å). Они значительны для атомов Sr в  $SrAlF_5$  (0,033 Å, 0,065 Å, 0,069 Å и 0,097 Å) и достигают максимального значения среди исследуемых фторидов для Sr в  $SrClF$  (0,229 Å). Если рассматривать геометрический центр тяжести полиэдра ВД и позицию ядра центрального атома как положения центров тяжести соответственно отрицательных и положительных зарядов, то  $D_a \approx 0$

свидетельствует об отсутствии заметной анизотропии электрического поля в области ядра атома. Таким образом, для соединения SrClF должна наблюдаться значительная анизотропия электрического поля в области ядра атома.

Таблица 2. Стереoaтомные характеристики кислородосодержащих соединений

Соединение	X	SC	КЧ	$V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$	$R_{\text{sd}}$	$G_3$	D(Å)
$Y_3Al_5O_{12}$	Y1	$D_2$	8	11.356	1.394	0.081786923	26654
$LaMgAl_{11}O_{19}$	La1	$D_{3h}$	12	14.584	1.516	0.079015017	12303
$SrAl_{12}O_{19}$	Sr1	$D_{3h}$	12	15.466	1.546	0.078984477	11050
$Y(AlO_3)$	Y1	$C_s$	8	11.434	1.398	0.080894306	16537
$La(AlO_3)$	La1	$O_h$	12	13.646	1.482	0.078789957	18122
$Sr(B_4O_7)$	Sr1	$C_s$	9	14.613	1.517	0.078860439	14080
$Y_2(SiO_4)O$	Y1	$C_1$	8	10.397	1.354	0.091817111	22301
	Y2	$C_1$	7	14.568	1.515	0.090123378	
$CaSO_4$	Ca1	$C_{2v}$	8	12.726	1.448	0.081395373	15556
$BaSO_4$	Ba1	$C_s$	10	17.716	1.617	0.079263702	-
$SrSO_4$	Sr1	$C_s$	12	13.814	1.488	0.081382535	-

Максимальным значением параметра  $G_3$  у кислородосодержащих соединений ( $9.182 \cdot 10^{-2}$ ) обладает атом  $Y_1$  (КЧ = 8) в  $Y_2SiO_5$ , а наименьшее  $G_3$  ( $7,886 \cdot 10^{-2}$  и  $7,898 \cdot 10^{-2}$ ) принадлежит атомам Sr (КЧ = 7) в  $SrB_4O_7$  и в  $SrAl_{12}O_{19}$  (КЧ = 12). Последние два соединения, активированных ионами празеодима, демонстрируют первую ступень каскадной люминесценции, т.е. переход  $^1S_0 \rightarrow ^1I_6$ .

Величина смещения ядер атомов Sr в  $SrAl_{11}O_{19}$ , La в  $LaAlO_3$  и  $LaMgAl_{11}O_{19}$ , а также Y в  $Y_3Al_5O_{12}$  из геометрического центра тяжести их полиэдров ВД ( $D_a$ ) равна нулю. Она значительна для атомов Sr в  $SrSO_4$  $SrB_4O_7$  ( $0.063 \text{ Å}$  и  $0.057 \text{ Å}$ ) и достигает максимального значения среди исследуемых кислородосодержащих соединений для Y в  $Y_2SiO_5$  ( $0.161 \text{ Å}$ ). Таким образом, для соединения  $Y_2SiO_5$ , как и у SrClF среди

фторидов, должна наблюдаться значительная анизотропия электрического поля в области ядра атома.

Как отмечалось выше, трехвалентный празеодим в координационных полиэдрах  $\text{PrO}_n$  занимает позиции, объем ПВД которых является постоянной величиной, равной  $13.06 \text{ \AA}^3$ . В исследуемых кислородосодержащих соединениях объем ПВД замещаемых празеодимом атомов варьируется в пределах от  $10.397 \text{ \AA}^3$  для Y (КЧ=8) в  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , до  $17.716 \text{ \AA}^3$  для Ba в  $\text{BaSO}_4$ . Поэтому для параметра  $G_3$  в виде сомножителя введем поправку, равную отношению среднего объема ПВД празеодима к объему ПВД замещаемого атома в исследуемых кислородосодержащих соединениях. Результаты расчетов с учетом поправки приведены в таблице 3.

Для кислородосодержащих соединений, как и для фторидов, просматривается связь между параметром  $G_3$  и величиной «красного сдвига»  $D(A)$ . Однако, в отличие от случая фторидов, график зависимости (рисунок б), построенный по данным таблицы 3, показывает, что  $D(A)$  растет с увеличением  $G_3$ , но зависимость имеет характер тенденции.

Таблица 3. Стереoaтомные характеристики кислородосодержащих соединений с учетом поправки

Соединение	X	$V_{\text{ПВД}}, \text{ \AA}^3$	$V_{\text{ср}}/V_{\text{ПВД}}$	$G_3$	$G_3^*$	$D(A)$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Y1	11.356	1.150	0.081786923	0.09405	26654
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	La1	14.584	0.8955	0.079015017	0.07076	12303
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	Sr1	15.466	0.840	0.078984477	0.06635	11050
$\text{Y}(\text{AlO}_3)$	Y1	11.434	1.142	0.080894306	0.09238	16537
$\text{La}(\text{AlO}_3)$	La1	13.646	0.957	0.078789957	0.07540	18122
$\text{Sr}(\text{B}_4\text{O}_7)$	Sr1	14.613	0.894	0.078860439	0.07053	14080
$\text{Y}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$	Y1	10.397	1.256	0.091817111	0.11532	22301
	Y2	14.568	0.896	0.090123378	0.08075	
$\text{CaSO}_4$	Ca1	12.726	1.026	0.081395373	0.08351	15556
$\text{BaSO}_4$	Ba1	17.716	0.737	0.079263702	0.05842	-
$\text{SrSO}_4$	Sr1	13.814	0.945	0.081382535	0.07691	-

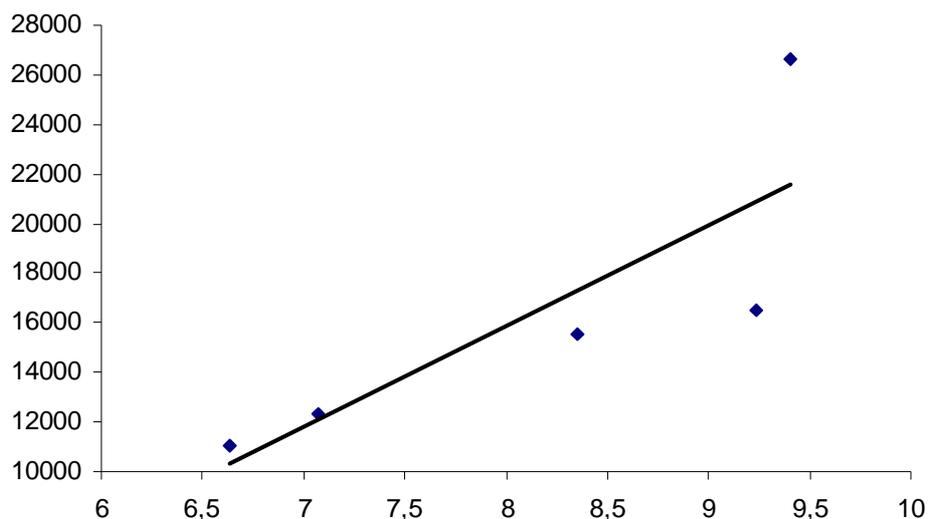


Рисунок 6. Зависимость красного сдвига  $D(A)$  от параметра  $G_3$

Тем не менее, именно соединения, активированные ионами празеодима, с наименьшими значениями параметра  $G_3$  демонстрируют в своих спектрах первую ступень каскада люминесценции, т.е. именно для них  $^1S_0$  – уровень расположен ниже дна 5d-зоны.

Таким образом, доказано, что именно соединения, активированные ионами празеодима, с наименьшими значениями параметра  $G_3$ , демонстрируют в своих спектрах каскадную люминесценцию, т.е. именно для них  $^1S_0$  – уровень расположен ниже дна 5d-зоны.

## Литература

- [1] Блатов В.А., Шевченко А.П., Сerezкин В.Н. ТОPOS – комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур. //Журн. структ. химии. 1993. Т.34. № 5. с. 183-185.
- [2] Сerezкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. //Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 12. с. 2036-2077.

- [3] Потапов А.С., Родный П. А., Михрин С. Б., Магунов И. Р. Люминесцентные свойства празеодима в некоторых фторидах. //Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 8. с. 1386–1388.
- [4] Исаев В.А., Аванесов А.Г., Сергиенко Н.Л., СЕРЕЖКИН В.Н. Стереометрические особенности и люминесценция трехвалентного празеодима в галогенидах// Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. № 4. 2005. стр. 25-31.
- [5] Аванесов А.Г., Исаев В.А., Сергиенко Н.Л., Чижевский Д.Ю., СЕРЕЖКИН В.Н. Стереометрические особенности и люминесценция оксидов в  $Sr_{1-x}Pr_xMgAl_{11}O_{19}$ ,  $La_{1-x}Pr_xMgAl_{11}O_{19}$ , и  $Y_{1-x}Pr_xAlO_3$ // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. № 4. 2005. стр. 17-22.
- [6] Аванесов А.Г., Исаев В.А., Сергиенко Н.Л., СЕРЕЖКИН В.Н. Люминесценция и особенности структуры некоторых неорганических соединений// Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2005. №1. стр. 51-56.
- [7] Сергиенко Н.Л., Аванесов А.Г., Исаев В.А. Симметрия лигандов и каскадная люминесценция  $Pr^{3+}$ . В кн.: Тезисы докладов XI семинара совещания «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар, 18-23 сентября 2005 г. К. 2005. стр. 51-52.
- [8] СЕРЕЖКИН В.Н., Исаев В.А., Аванесов А.Г., Сергиенко Н.Л. Стереометрические особенности  $LiCaAlF_6$ ,  $NaSrAlF_6$ ,  $CaAlF_5$ ,  $Ca_2AlF_7$ ,  $YF_3$ ,  $LiYF_4$ ,  $SrF_2$  и  $CaF_2$ // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Приложение. № 5. 2005. стр. 58-61.
- [9] Kuleshov N. V., Mikhailov V. P., Minkov B. I., Danger T., Sandrock T., Huder G. Spectroscopy, excited-state absorption and stimulated emission in  $Pr^{3+}$ -doped  $Gd_2SiO_5$  and  $Y_2SiO_5$  crystals. //Journal of Luminescence. 1997. № 71. P. 27–35.
- [10] Vink A. P., van der Kolk E., Dorenbos P., van Eijk C. W. E. Opposite parity  $4f_{n-1} 5d_1$  states of  $Ce^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  in  $MSO_4$  (M = Ca, Sr, Ba). //Journal of Alloys and Compounds. 2002. № 341. P. 338–341.
- [11] Vink A. P. Dorenbos P., van Eijk C. W. E. Observation of the photon cascade emission process under  $4f_1 5d_1$  and host excitation in several  $Pr^{3+}$ -doped materials. //Journal of Solid State Chemistry. 2003. № 71. P. 308–312.

- [12] van der Kolk E., Dorenbos P., van Eijk C.W.E. Vacuum ultraviolet excitation and quantum splitting of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{LaZrF}_7$  and  $\text{LaZr}_3\text{F}_{15}$ . //Optics Communications. 2001. № 197. P. 317–326.
- [13] Grzechnik A., Dmitriev V., Weber H.-P., Gesland J.Y., van Smaalen S.  $\text{LiSrAlF}_6$  with the  $\text{LiBaCrF}_6$ -type structure. //J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 3005-3013.
- [14] Pan F., Wang R.-J., Wei J.-Z., Shen G.-Q., Wang X.-Q., Shen D.-Z. The crystal structure and NLO property of strontium tetraborate  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . //GaodengXueXiaoHuaXueXuebao. 2001. V. 22. P. 154-158.
- [15] Родный П.А. Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах. //Оптика и спектроскопия. 2000. т. 89. № 4. с. 609-616.
- [16] Dorenbos P. The  $4f_n \leftrightarrow 4f_{n-1} 5d$  transition of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides. //Journal of Luminescence. 2000. № 91. P. 91–106.
- [17] Dorenbos P. The 5d level position of trivalent lanthanides in inorganic compounds. //Journal of Luminescence. 2000. № 91. P. 155–176.
- [18] Dorenbos P. 5d-level energies of  $\text{Ce}^{3+}$  and the crystalline environment. IV Aluminates and “simple” oxides. //Journal of Luminescence. 2002. № 99. P. 283–299.
- [19] Bettinelli M., Moncorge R. Correlation between the 5d-level position of  $\text{Ce}^{3+}$  and of the other  $\text{Ln}^{3+}$  ions in solids. //Journal of Luminescence. 2001. № 92. P. 287–289.
- [20] Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2007.
- [21] Вологжанина А.В., Пушкин Д.В., Сережкин В.Н. Координационные полиэдры  $\text{PrOn}$  в структуре кристаллов. //Координационная химия. 2005.т. 31. № 1. с. 51-58.
- [22] Vogt T., Schweda E., Laval J. P., Frit B. Neutron Powder Investigation of Praseodymium and Cerium Nitride Fluoride Solid Solutions. //Journal of Solid State Chemistry. 1989. V. 83. P. 324-331.
- [23] Сережкин В.Н., Исаев В.А., Аванесов А.Г. Кристаллохимический анализ матриц празеодим содержащих люминофоров. В кн.: Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар. 2008. с. 204-210.
- [24] Dexpert-Ghys J., Ribeiro S.J.L., Dugat P., Avignant D. Crystal structure and luminescence properties of  $\text{La}_3\text{Zr}_4\text{F}_{25}$  and  $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$ . //Journal of Materials Chemistry. 1998. V. 8. P. 1043-1050.